

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302478

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C03C 4/00
A01N 25/34
A01N 59/16
C03C 3/064
C03C 3/066
C03C 3/068
C03C 3/089
C03C 3/091
C03C 3/093
C03C 3/095
C08K 3/40
C08L 25/04

(21)Application number : 11-106365

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1999

(72)Inventor : NAKADA KAZUO

(54) MICROBICIDAL GLASS AND POLYSTYRENE RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a microbicidal glass capable of improving the transparency of a polystyrene product including the borosilicate-based microbicidal glass, and the polystyrene resin composition including the glass.

SOLUTION: This microbicidal glass has a composition of 10-50 wt.% SiO₂, 10-54 wt.% B₂O₃, 0-20 wt.% alkali metal oxide (one or more kinds of Na₂O, K₂O and Li₂O), 0-20 wt.% Al₂O₃, 0-10 wt.% TiO₂, 0-10 wt.% La₂O₃, 0.1-5.0 wt.% Ag₂O, and 35-60 wt.% one or more kinds of ZnO, BaO, CaO and MgO, and further has 0.005-5.0 mg/g/hr elution rate of silver into water when the average particle diameter is 10 μm, and 1.57-1.63 refractive index.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-302478

(P2000-302478A)

(43)公開日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 3 C 4/00		C 0 3 C 4/00	4 G 0 6 2
A 0 1 N 25/34		A 0 1 N 25/34	Z 4 H 0 1 1
	59/16		A 4 J 0 0 2
C 0 3 C 3/064		C 0 3 C 3/064	
	3/066		3/066
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-106365

(22)出願日 平成11年4月14日(1999.4.14)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 中田 数夫

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

日本板硝子株式会社内

(74)代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性ガラスおよびそれを含有するポリスチレン樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 ホウ珪酸系抗菌ガラスを含むポリスチレン樹脂製品の透明性を高めることができる抗菌性ガラスと、このガラスを含んだポリスチレン樹脂組成物とを提供する。

【解決手段】 この発明の抗菌性ガラスは、その組成においてSiO₂を10～50重量%、B₂O₃を10～54重量%、アルカリ金属酸化物(Na₂O、K₂OおよびLi₂Oの1種または2種以上)を0～20重量%、Al₂O₃を0～20重量%、TiO₂を0～10重量%、La₂O₃を0～10重量%、Ag₂Oを0.1～5.0重量%、ZnO、BaO、CaOおよびMgOの1種または2種以上を35～60重量%含有し、平均粒径が10μmの時、水への銀の溶出速度が0.005～5.0mg/g/hrであって、屈折率が1.57～1.63のものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス組成が、

SiO₂ 10～50重量%B₂O₃ 10～54重量%

アルカリ金属酸化物 0～20重量%

Al₂O₃ 0～20重量%TiO₂ 0～10重量%La₂O₃ 0～10重量%Ag₂O 0.1～5.0重量%ZnO、BaO、CaOおよびMgOの1種または2種以上 3 10
5～60重量%であって、

平均粒径が10μmの時、水への銀の溶出速度が0.005～5.0mg/q/hr、屈折率が1.57～1.63である抗菌性ガラス。

【請求項2】 粉体、フレークおよび繊維の1種または2種以上の形態よりなる請求項1に記載の抗菌性ガラス。

【請求項3】 粒径が0.1～50μmの粉体よりなる請求項2に記載の抗菌性ガラス。

【請求項4】 平均厚みが0.1～30μmのフレーク 20
よりなる請求項2に記載の抗菌性ガラス。

【請求項5】 平均径が0.1～30μmの繊維よりなる請求項2に記載の抗菌性ガラス。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の抗菌性ガラスを0.05～10重量%含有するポリスチレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、菌の増殖を抑制し、かつ菌を減少させる性質（以後、「抗菌性」という）を持つガラス、およびそのガラスを含有するポリスチレン樹脂組成物に関する。 30

【0002】

【従来の技術】銀または銀イオンは、抗菌作用を有しているため、ホウ珪酸ガラスに銀を含有させた抗菌性ガラスが利用されている。この抗菌性ガラスは、通常はフレーク、繊維または粉末の状態で樹脂製品と混ぜ合わせて使用される。この抗菌性樹脂製品の表面に水が付着すると、抗菌性ガラス中の銀が水分中に徐々に溶け出し、当該製品の表面に銀または銀イオンが存在するようになり、当該製品の表面は、付着した菌に対して抗菌性を示す。 40

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の銀を含有するホウ珪酸系ガラスを練り込んだ抗菌性ポリスチレン樹脂は、抗菌性ガラスの屈折率がポリスチレン樹脂に比較して小さいため、透明性に劣る。本発明は、ホウ珪酸系抗菌ガラスを含むポリスチレン樹脂製品の透明性を高めることができる抗菌性ガラスと、このガラスを含んだポリスチレン樹脂組成物を提供することを目的とする。 50

【0004】

【課題を解決するための手段】この発明の抗菌性ガラスは、その組成においてSiO₂を10～50重量%、B₂O₃を10～54重量%、アルカリ金属酸化物（Na₂O、K₂OおよびLi₂Oの1種または2種以上）を0～20重量%、Al₂O₃を0～20重量%、TiO₂を0～10重量%、La₂O₃を0～10重量%、Ag₂Oを0.1～5.0重量%、ZnO、BaO、CaOおよびMgOの1種または2種以上を35～60重量%含有し、平均粒径が10μmの時、水への銀の溶出速度が0.005～5.0mg/q/hrであって、屈折率が1.57～1.63であることを特徴とするものである。

【0005】この発明の抗菌ガラスは、粉体、フレークおよび繊維形状であることが好ましい。特に、平均粒径が0.1～50μmの粉体、平均厚みが0.1～30μmのフレークまたは繊維径が0.1～30μmの繊維であることが好ましい。この発明の抗菌性樹脂組成物は、ポリスチレン樹脂にこの発明の抗菌性ガラスを0.05～10重量%含有させたものが好ましい。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態について詳細に説明する。なお、以下、%はすべて重量%を表す。

【0007】この発明の抗菌性ガラスは、Ag₂Oを含み、さらに必要に応じてアルカリ金属酸化物、Al₂O₃、TiO₂およびLa₂O₃を含むホウ珪酸ガラスに、ZnO、BaO、CaOおよびMgOの1種または2種以上を添加してその屈折率を高めたものであり、上記組成にて構成されるものである。【0008】次に、この組成が好ましい理由について説明する。SiO₂は、ガラスの骨格をなすものであって、その含有量は好ましくは10～50%、特に好ましくは10～40%である。SiO₂の含有量が10%未満の場合は、ガラスの骨格形成不十分となり、当該ガラス中の水可溶分の水中への溶出を適切に抑制することができなくなる。この場合、当該ガラスが水に接触すると、銀が水中に急速に溶出し、抗菌性が短時間のうちに消失してしまう。また、銀が短時間に多量に溶出すると、樹脂組成物に変色をもたらすおそれがある。SiO₂が50%よりも多いと、ガラスの骨格が過度に強固なものとなり、銀の溶出速度が小さくなりすぎ、十分な抗菌作用が得られなくなる。【0009】B₂O₃は、銀イオンと結合するホウ素イオンを与えるために添加する。また、この発明のガラスの水溶解性を調節し抗菌性が発現する様に銀イオンの溶出を制御する。B₂O₃の好ましい含有量は10～54%であって、特に好ましくは20～50%である。B₂O₃の含有量が10%未満の場合は、水への銀の溶出が過度に小さくなり、抗菌性が十分には発揮されなくなる。B₂O₃の含有量が54%より多い場合は、水への銀の溶出速度が過大となり、ガラスの抗菌性が早期に消失すると共に、

ポリスチレン樹脂組成物に銀に起因した変色をもたらすおそれがある。

【0010】 Al_2O_3 は、必須成分ではないが、銀イオンと結合するアルミニウムイオンを与えるために必要に応じ添加される。添加量は、0～20%、好ましくは0～10%である。

【0011】 TiO_2 は、必須成分ではないが、ガラス形成のために添加してもよい。添加量は、0～10%、好ましくは0～5%である。

【0012】なお、 Al_2O_3 が20%超の場合あるいは TiO_2 が10%超の場合には、いずれも銀の溶出速度が過度に小さくなり、十分な抗菌性が得られなくなる。また、 Al_2O_3 はガラスの融点を高める作用があり、その添加量が10%超であるとガラスの溶融が難しくなる。

【0013】 La_2O_3 は、抗菌性ガラスの屈折率を高める効果があり添加してもよいが、水中への銀の溶出速度を低下させ、また高価であるため、その添加量は0～10%が好ましい。また、 La_2O_3 は、 ZnO 、 BaO 、 CaO および MgO と協調して抗菌性ガラスの屈折率を高める。したがって、 La_2O_3 の添加量が0～10%の場合は、屈折率を目的の範囲内に調整するため、 ZnO 、 BaO 、 CaO および MgO の1種または2種以上を35～60%とする必要がある。

【0014】 Ag_2O は、抗菌性を付与するために添加する。添加量は、0.1～5.0%、好ましくは0.5～2.0%である。なお、 Ag_2O が0.1%未満であると抗菌性が不十分となり、5%超であるとポリスチレン樹脂を変色させるおそれがある。

【0015】アルカリ金属酸化物(Na_2O 、 K_2O および Li_2O の1種または2種以上)は、必須成分ではないが、ガラスの安定性を上げるためおよび水溶解性の調節のために必要に応じ0～20%、特に好ましくは0～10%の範囲で添加される。

【0016】 ZnO 、 BaO 、 CaO および MgO は、上記の通りいずれも屈折率を高めるために添加される。一般にガラスの屈折率は、 PbO を添加すれば容易に上げることができるが、生産時における鉛化合物の取り扱いおよび製品中に含有する鉛化合物の安全性等については問題がある。これに対し、 ZnO 等は、化学的に安定な化合物であり、安全性については問題ない。但し、ガラスの屈折率の上昇には鉛ほどの効果はないが、 ZnO 、 BaO 、 CaO および MgO を1種または2種以上を35～60%添加することにより、ポリスチレン樹脂に近い屈折率が得られる。

【0017】一般にガラスの抗菌性については、銀イオンの溶出が非常に重要な因子である。すなわち、銀イオンの溶出が小さい場合、抗菌性は発現しない。この銀イオンの溶出量は、平均粒径が10 μm の時、水への溶出速度が0.005mg/q/hr以上ないと抗菌性が十分には発現しない。また、溶出速度が5.0mg/q/hrよりも大きくなると、抗菌性は十分に発現するが、銀によるポリスチレン樹脂成形品の変色が大きくなる。この銀イオン

の水への溶出速度を0.005～5.0mg/q/hrに調節することにより、抗菌性および成形品変色防止のバランスの取れたポリスチレン樹脂成形品を得ることができる。この銀イオンの溶出速度は、ガラス組成およびガラス中の Ag_2O 量を調節することにより達成できる。

【0018】また、この発明の抗菌性ガラスは、屈折率が1.57～1.63である。ポリスチレン樹脂の屈折率は約1.6であり、抗菌性ガラスの屈折率が1.60±0.03の範囲になければ、ポリスチレン樹脂組成物の外観上問題が生じる。したがって、この発明の抗菌性ガラスを含有するポリスチレン樹脂組成物は、良好な透明性と十分な抗菌性を発揮しうるものである。

【0019】この発明の抗菌性ガラスは、粉体、フレークまたは繊維の形態にてポリスチレン樹脂と混合されることが好ましい。なお、銀が溶出し易いところから、特に粉体またはフレークであることが好ましい。

【0020】粉体とする場合、その粒度は、平均粒径が0.1～50 μm 、特に5～25 μm であることが好ましい。平均粒径が50 μm より大きいと、ガラス粉体を樹脂に均一に分散させることが難しい。一方0.1 μm よりも小さいと、粉碎コストが過大となる。

【0021】フレークとする場合は、ポリスチレン樹脂中に均一に分散させ易くするために、長径10～1,000 μm 、厚さ0.1～30 μm とすることが好ましい。

【0022】繊維とする場合も、同様にポリスチレン樹脂中に均一に分散させ易くするために、長さ10～3,000 μm 、繊維径0.1～30 μm とすることが好ましい。

【0023】この粉体、フレークまたは繊維形状の抗菌性ガラスとポリスチレン樹脂とを混合する方法に特に制限はなく、必要に応じポリスチレン樹脂を加熱および/または加圧した状態でガラスを混合すればよい。このガラスは、ポリスチレン樹脂中に0.05～10%、好ましくは0.1～5%、特に好ましくは0.2～2%含有される。ガラスの配合率が0.05%未満であると樹脂の抗菌性が不十分となり、一方10%超であると抗菌性が飽和して無駄であり、コスト高になる。

【0024】

【実施例】以下、実施例および比較例により、この発明をさらに詳細に説明する。

(実施例1～14)および(比較例1～4)

下記「表2」「表3」に示す組成のガラスの原料を電気炉にて1,400～1,500℃で2時間溶融した後、冷却してガラスとし、ボールミルにて粉碎し平均粒径10 μm のガラス粉体を得た。各実施例および比較例のガラス粉体を用いて、液浸法によりその屈折率を求めた。また、下記(3)の測定方法を用いて銀の水溶出量を求めた。

【0025】各実施例および比較例のガラス粉体を市販のPS樹脂にシリンダー温度210℃の押し出し成形に

より練り込み(なお、「表2」「表3」の通り、ポリスチレン樹脂99.5重量%に対しガラス0.5重量%の割合で混合した。)、次いでシリンダー温度210℃の射出成形により60×60×3mmの成形板を作製した。この成形板を用いて下記(1)の方法により抗菌性を評価した。

【0026】(1)ポリスチレン樹脂組成物の抗菌性の性能判定

(a)使用する菌株の種類

大腸菌 : IFO3972

黄色ブドウ球菌 : IFO12732

(b)抗菌性の判定

銀等無機抗菌剤研究会制定

“抗菌加工製品の抗菌力試験法1(1996年度追補版)”

(c)判定基準

抗菌性の判定基準は、下記「表1」に記載する。ここで*

*「表1」のlogDとは、“抗菌加工製品の抗菌力試験法1(1996年度追補版)”による結果において、logD:培養後の生菌数を常用対数で示した値である。

【0027】(2)透明性の判定

(a)判定方法

抗菌性ガラスの屈折率を測定した。測定法は、液浸法による。

(b)判定基準

10 判定基準を下記「表1」に示す。

【0028】(3)銀の水溶出量

蒸留水100ml中に、この発明の抗菌性ガラス1gを精秤した後投入し、1時間攪拌する。その後、細孔径0.8μmのフィルターで濾過し、その濾液について原子吸光分光法にて銀の定量を行った。

【0029】

【表1】

判定	○	×
屈折率	$1.57 \leq Nd \leq 1.63$	$Nd < 1.57, 1.63 < Nd$
抗菌性	$\log D \leq 2$	$2 < \log D$

【0030】

※ ※【表2】

成分\実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
抗菌性 ガラス	BaO	40.0	40.0	60.0	48.0	—	25.0	25.0	25.0	10.0	10.0
	CaO	—	—	—	—	50.0	25.0	—	—	20.0	20.0
	MgO	—	—	—	—	—	—	25.0	—	20.0	—
	ZnO	—	—	—	—	—	—	—	25.0	—	20.0
	SiO ₂	17.0	21.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
	B ₂ O ₃	35.0	33.0	15.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
	Al ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	Na ₂ O	2.0	—	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	K ₂ O	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—	—
	Li ₂ O	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—
	Ag ₂ O	0.1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	TiO ₂	—	—	—	2.0	—	—	—	—	—	—
	屈折率	1.58 ○	1.58 ○	1.63 ○	1.61 ○	1.62 ○	1.61 ○	1.58 ○	1.6 ○	1.6 ○	1.62 ○
	Ag溶出(*1)	0.085	0.503	0.235	0.599	0.076	0.13	0.377	0.083	0.339	0.081
PS樹脂 組成物	PS樹脂比率	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
	ガラス比率	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	大腸菌	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	黄色ブドウ球菌	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

注) 表中「屈折率」「Ag溶出」の項を除き、数値の単位は、〔重量%〕

(*1) 単位は、(mg/g/hr)、抗菌性ガラス1gが1時間当たりに水中に溶出する銀イオン重量

【0031】

【表3】

項目	成分	実施例				比較例			
		11	12	13	14	1	2	3	4
抗菌性 ガラス	BeO	10.0	—	40.0	45.0	30.0	65.0	20.0	—
	CaO	10.0	20.0	—	—	—	—	10.0	—
	MgO	10.0	—	—	—	—	—	—	—
	ZnO	20.0	30.0	—	—	—	—	—	85.0
	SiO ₂	17.0	12.0	18.0	22.0	17.0	14.0	17.0	14.0
	B ₂ O ₃	25.0	27.0	28.0	32.0	45.0	13.0	45.0	13.0
	Al ₂ O ₃	5.0	—	10.0	—	5.0	5.0	5.0	5.0
	Na ₂ O	2.0	10.0	—	—	2.0	2.0	2.0	2.0
	K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
	Li ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ag ₂ O	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1
	La ₂ O ₃	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	TiO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—
	屈折率	1.59 ○	1.61 ○	1.6 ○	1.6 ○	1.55 ×	1.65 ×	1.55 ×	1.65 ×
	Ag溶出(*1)	0.055	0.061	0.285	0.785	1.385	0.25	0.309	0.004
PS樹 脂組成 物	PS樹脂比率	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
	ガラス比率	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	太陽菌	○	○	○	○	○	○	○	×
	黄色ブドウ球菌	○	○	○	○	○	○	○	×

注) 表中「屈折率」「Ag溶出」の項を除き、数値の単位は、[重量%]

(*1) 単位は、[mg/g/hr]、抗菌性ガラス1gが1時間当たりに水中に溶出する銀イオン重量

【0032】「表2」「表3」に示すように、実施例1 20*【0033】

～14の抗菌ガラスは、いずれも屈折率が1.57～
1.63の範囲にあり、これを練り込んだポリスチレン
樹脂組成物は十分な抗菌性を有している。これに対し、
比較例1～4のガラスは、いずれも屈折率が1.57～
1.63の範囲外である。

*

【発明の効果】以上の通り、この発明によれば、十分な
抗菌性を有する抗菌性ガラスが提供されると共に、この
抗菌性ガラスを含有した透明性の高いポリスチレン樹脂
組成物が提供される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 3 C 3/068

C 0 3 C 3/068

3/089

3/089

3/091

3/091

3/093

3/093

3/095

3/095

C 0 8 K 3/40

C 0 8 K 3/40

C 0 8 L 25/04

C 0 8 L 25/04

F ターム(参考) 4G062 AA05 AA10 BB05 DA04 DA05
DB01 DB02 DB03 DB04 DC04
DC05 DC06 DD01 DE01 DE02
DE03 DE04 DE05 DE06 DF01
EA01 EA02 EA03 EA04 EA10
EB01 EB02 EB03 EB04 EC01
EC02 EC03 EC04 ED01 ED02
ED03 ED04 ED05 ED06 EE01
EE02 EE03 EE04 EE05 EE06
EF01 EG01 EG02 EG03 EG04
EG05 EG06 FA01 FA10 FB01
FB02 FB03 FC01 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FK02 FK03 FL01 GA01 GA10
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01
HH04 HH05 HH07 HH09 HH11
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 KK01 KK03
KK05 KK07 KK10 MM15 NN40
4H011 AA02 BA01 BB18 BC18 BC19
DA02 DA03 DA07 DA10 DG16
DH02
4J002 BC031 DL006 FA016 FA046